

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-40221

(P2001-40221A)

(43) 公開日 平成13年2月13日 (2001.2.13)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

データベース (参考)

C 0 8 L 101/00

C 0 8 L 101/00

C 0 8 K 5/01

C 0 8 K 5/01

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2000-215841(P2000-215841)

(62) 分割の表示 特願平4-18386の分割

(22) 出願日 平成4年1月8日 (1992.1.8)

(31) 優先権主張番号 特願平3-44527

(32) 優先日 平成3年1月10日 (1991.1.10)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平3-78692

(32) 優先日 平成3年2月21日 (1991.2.21)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平3-92656

(32) 優先日 平成3年4月1日 (1991.4.1)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72) 発明者 東山 和康

三重県四日市市生桑町2273番地の1

(72) 発明者 古川 博章

三重県四日市市別名3丁目5番7号

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 振動エネルギー吸収性能の優れた熱可塑性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 ポリアミド、ポリアセタール、ポリカーボネート、変性ポリフェニレンオキサイド (主鎖中の二重結合を水素添加したジエン系のゴム弾性体を除く。)、ポリサルフォンからなる群から選ばれる少なくとも1種以上の熱可塑性樹脂100重量部に対して3個以上の環からなる縮合多環式化合物 (アントロン系化合物及びフルオレン系化合物を除く。)、及び/または3個以上の環系からなる環集合5~100重量部からなる熱可塑性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアミド、ポリアセタール、ポリカーボネート、変性ポリフェニレンオキサイド（主鎖中の二重結合を水素添加したジエン系のゴム弾性体を除く。）、ポリサルフォンからなる群から選ばれる少なくとも1種以上の熱可塑性樹脂100重量部に対して3個以上の環からなる縮合多環式化合物（アントロン系化合物及びフルオレン系化合物を除く。）、及び／または3個以上の環系からなる環集合5～100重量部からなる熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は各種輸送機器、精密電子機器、音響機器などの分野において振動を制御することにより、動作反応速度や測定精度を向上させたり、音質を改良させる目的で使用される振動エネルギー吸収性能の優れた熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、振動エネルギー吸収材としてはブチルゴムが最もよく使用されている。また、最近ではポリノルボルネンや特殊なウレタン系エラストマーなどがより高性能であることが見い出され注目されている。

【0003】 これら振動エネルギー吸収材の1次評価はその材料の粘弾性測定により求められる貯蔵弾性率（ E' ）と損失係数（ $\tan \delta$ ＝損失弾性率（ E'' ）／貯蔵弾性率（ E' ））でなされる

振動エネルギー吸収材として設計するためには損失係数は大きければ大きいほど、また貯蔵弾性率は使用される形態によって最適値が存在する。

【0004】 これら2つの因子は通常温度依存性が大きい。すなわち貯蔵弾性率は温度が高くなるにつれて徐々に低下し、通常ガラス転移点を越えた温度域から急激に低下する。また、損失係数はガラス転移点を越えた温度域で最も高い値を示すがその前後の温度域では低下する傾向が一般的である。

【0005】 従って、従来よりこのような振動エネルギー吸収材に求められる基準としては、まず材料が用いられる温度域で高い損失係数を有することであった。

【0006】 一方、貯蔵弾性率については無機、金属の充填材や軟化剤あるいはゴム等を添加することによりかなりの幅でその値を調整することができるため最適値に合わせることが可能であった。それゆえ、ブチルゴムやポリノルボルネン、特殊ウレタン系エラストマー等は損失係数の値がそれぞれ最大で $\tan \delta = 1.4, 2.8, 1.3$ という優れた値を示している。ところがこれらの素材は加工性、成形性に難があり使用範囲が限られていた。

【0007】 一方、プラスチックをその加熱時の挙動により分類した内の1つである熱可塑性樹脂はプラスチックの最も広範な部分を占めている。この熱可塑性樹脂を

振動エネルギー吸収材として使用する場合、その損失係数が高い値を示すのは樹脂の非晶領域で生ずるミクロブラウン運動に起因するガラス転移領域であり、一般的にこの領域を使用する。

【0008】 また、材料の使用温度域は通常室温周辺が一般的である。しかし、ほとんどの熱可塑性樹脂単独ではガラス転移領域が室温よりも高い温度域に位置する。また、室温付近にガラス転移領域を有するたとえばポリプロピレンなどは結晶性樹脂であるため非晶部は少な

い。そのためガラス転移領域での損失係数の値は非晶性樹脂と比較して小さい。

【0009】 よって、ほとんどの熱可塑性樹脂には可塑剤のような添加剤を併用することにより、ガラス転移領域を低温側へシフトさせる必要がある。このような手法が確立されている熱可塑性樹脂の1つにポリ塩化ビニルが存在する。ポリ塩化ビニル単独の損失係数は90℃前後で約1.1のピーク値を有する。しかし、これに代表的な可塑剤であるジ-2-エチルヘキシルフタレート

（DOP）を樹脂100重量部に対して70重量部加えると損失係数のピーク温度は約20℃となるが、ピーク値も約0.6程度に低下してしまう。

【0010】 同様の操作を他の樹脂に適用しても損失係数は低下する傾向にあり、熱可塑性樹脂の損失係数を高める手法が望まれる。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は熱可塑性樹脂の有する特徴を生かしながら、優れた振動エネルギー吸収性能を有する熱可塑性樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】 上記のような現状に鑑み、本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、本発明を完成するに至った。

【0013】 すなわち、本発明は熱可塑性樹脂の組成が水素、炭素、窒素、酸素、硫黄のうち2種以上から構成される熱可塑性樹脂100重量部に対して3個以上の環からなる縮合多環式化合物、及び／または3個以上の環系からなる環集合5～100重量部からなる熱可塑性樹脂組成物に関する。さらには、これらの組成物からなる振動エネルギー吸収材に関する。

【0014】 以下、その詳細について説明する。

【0015】 本発明で用いる熱可塑性樹脂とは加熱により軟化変形したのち、その外力を取り去ってもその外形を保持する性質を有する樹脂全般をさす。たとえば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどに代表されるポリオレフィン、アクリル樹脂、スチロール樹脂、ポリビニルアルコール、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリアセタール、ポリカーボネート、変性ポリフェニレンオキサイド、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン、ポ

リフェニレンサルファイドに代表されるポリアリーレンサルファイド、ポリアリレート、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリイミド、液晶性ポリエステル、熱可塑性ポリウレタン等が挙げられ、それらの単品あるいは2種類以上の混合物である。

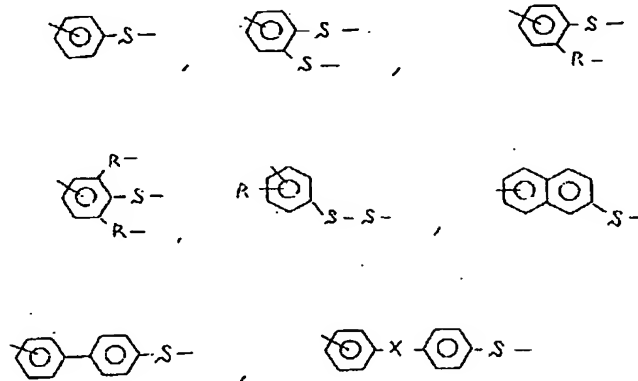
【0016】より詳細に熱可塑性樹脂を説明すると、たとえば本発明で用いるスチロール樹脂とは、スチロールモノマーを単一で重合させたり、合成ゴムを配合させたり、あるいは他のモノマーと共重合させたものである。10 たとえば、合成ゴムを配合させたものとしてはブタジエンスチロールゴム(SBR)やイソプレンスチロー*

*ルブロック共重合体(SIS)などが、他のモノマーと共重合させたものとしてはスチロールアクリロニトリル共重合体(AS樹脂またはSAN)、スチロールメチルメタアクリレート、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体(ABS)などが挙げられ、これらの単品あるいは2種類以上の混合物が用いられる。

【0017】本発明で用いられるポリアリーレンサルファイド樹脂は、繰返し単位が一般式(Ar-S)で表される高分子である。ここで具体的に(Ar-S)は、下記の構造単位で構成されているものがあげられる。

【0018】

【化1】

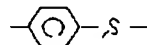


【0019】(ただし、式中Rはアルキル基、フェニル基、ニトロ基、カルボキシル基、ニトリル基、アミノ基、アルコキシル基、ヒドロキシル基またはスルホン基である。また、式中Xはメチレン、エチレン、イソプロピル、エーテル、スルホン、ケトン、アミド、イミノ基である。)

この様なポリアリーレンサルファイド樹脂を1種または2種以上用いることができる。しかし、特に好ましくは、ポリフェニレンサルファイド樹脂である。ポリフェニレンサルファイド樹脂は、

【0020】

【化2】



【0021】で示される繰返し単位を持った構造が90モル%以上含まれているものであれば他の成分が共重合されたものであってもよい。

【0022】ポリアリーレンサルファイド樹脂は、一般に特公昭44-2761、特公昭45-3368号公報、米国特許第3274165号、特公昭46-27255号公報で代表される製造法により比較的分子量の小さい重合体と、特公昭52-12240号公報に代表される本質的に線状で比較的高分子量の重合体とがあり、前者の重合体は、酸素雰囲気下あるいは過酸化物等の架橋剤の存在下で加熱することにより高重合度化して用い

ることも可能である。また、重合体がアミノ基、カルボキシル基、水酸基等で変性されたものや、脱イオン水処理・熱水処理・酸処理等の後処理したものを用いることも可能である。

【0023】本発明に使用するに適したポリアリーレンサルファイド樹脂の熔融粘度は、成形品を得ることができる粘度であれば特に制限はないが、100~3000ポアズのものが好ましい。特に好ましくは150~4500ポアズのものである。ここで100ポアズ未満のものは機械的特性に難点を生じ、3000ポアズを超えるものは樹脂の成形が困難なため好ましくない(この熔融粘度は、長さ2mm*内径0.5mmのキャピラリーを備えた高化式フローテスターを用いて温度300℃、10kg圧力下、剪断速度100sec⁻¹で測定した値である。)

【0024】本発明で用いるアクリル樹脂は、アクリル酸およびメタクリル酸ならびにそれらエステルを指すアクリルモノマーを単一で重合させたり、他のモノマーと共重合させたものである。さらには、メタクリロ基、すなわちα-メチルアクリロ基をもつ化合物、とくにはメタクリル酸メチルを主原料とする合成樹脂である。メタクリル酸メチルを重合させる形態としては塊状重合、懸濁重合、乳化重合、溶液重合が考えられるが、特にどの重合法で得られる重合体でも問題はない。また、重合度は用途に適合するようであれば特に制限はない。好まし

くはメルトフローレート(230℃、3.8kg、1条件)が1~30g/minの重合体である。具体的には、ポリメチルメタクリレート(PMMA)、ポリメチルアクリレート(PMA)、ポリエチルメタクリレート(PEMA)等が挙げられ、これらの単品あるいは2種類以上の混合物が用いられる。

【0025】本発明で用いるポリオレフィン系樹脂としてはエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ブテンなどの α -オレフィンの単独重合体、及び2種以上のモノマーからなる共重合体、さらには α -オレフィンと他の共重合可能なモノマー、たとえば酢酸ビニル及びその誘導体との共重合体、また別には前記の重合体同士、あるいは他の熱可塑性樹脂とのブレンド物、ブロック共重合体、グラフト共重合体といったいかなるポリオレフィンでも良いが、これらの中では特に酢酸ビニル等の共重合可能な極性モノマーとの共重合体が好ましい。

【0026】本発明で用いるポリカーボネートとは、炭酸と多価アルコールまたは多価フェノールのポリエステルであり、特にホスゲン法(または溶剤法)を用いたビスフェノールAとホスゲンの反応生成物、またはエステル交換法によるビスフェノールAとジフェニルカーボネートの高温減圧下でエステル交換反応による重縮合生成物が代表的である。またその分子量は構造材として使用することを考えると20000以上が好ましい。

【0027】本発明で用いるポリアセタールとは、分子主鎖がメチレン基と酸素の繰り返しによって構成されたポリエーテル構造を有する結晶性の熱可塑性樹脂である。また、トリオキサンの開環重合においてエチレンオキサイド、1,3-ジオキサラン、その他の環状エーテルを加えるような共重合体を用いることもできる。

【0028】本発明で用いるポリウレタンとは、分子中にウレタン結合を有するもので、主にジイソシアネート類とポリヒドロキシ化合物(ポリオール)との反応によって作られる。たとえばジイソシアネート類としてはトリレンジイソシアネート(TDI)、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート(MDI)、1,5-ナフタレンジイソシアネート等が挙げられる。他にポリイソシアネート類、イソシアネート再生体、非黄変性イソシアネートなどを使用しても問題はない。一方、ポリヒドロキシ化合物としては、分子末端が-OHで終わっているポリエステル、ポリエーテルなどが挙げられる。

【0029】本発明で用いる変性ポリフェニレンオキサイドとは、メタノールとフェノールから2,6-キシレノールを合成し、これを原料として、触媒にアミン銅錯塩を用い酸化重合法によりポリフェニレンオキサイドを作製する。さらにこれをポリスチレンで変性したものである。

【0030】本発明で用いるポリエステルとは飽和ポリ

エステルとも呼ばれ、主鎖にエステル結合を持つ直鎖状の熱可塑性ポリマーであり、分子中に硬化に関与する不飽和結合を含まない。二塩基酸とグリコールの重縮合により合成できるので多種多様な飽和ポリエステルが製造可能であるが、特に成形材料として利用するため、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアリレート(ビスフェノールAとフタル酸類の重縮合物)が好ましい。その重合法にはテレフタル酸ジメチル法、直接重合法等が挙げられるが、特に限定はない。

【0031】本発明で用いるポリアミドとは酸アミド結合を持った高分子合成樹脂であり、アミド基と有機酸基の種類でいろいろな種類のものができる。たとえばラクタムあるいはアミノカルボン酸から加熱重合したものやジアミンとジカルボン酸を重縮合した直鎖脂肪族ポリアミドが代表的であり、ポリアミド6、ポリアミド12、ポリアミド11、ポリアミド66、ポリアミド610、ポリアミド612等が挙げられる。またテレフタル酸とトリメチルヘキサメチレンジアミンとから作製される非晶性透明ポリアミドなども存在するが、本発明で用いるポリアミドはこれらに限定されない。

【0032】これら熱可塑性樹脂の内でも、その組成中に窒素、酸素、硫黄、芳香環を有するものが好ましい。この理由は明らかではないが、これら特定の元素または構造を有するほうがその極性が高くなるため、本発明で使用する添加剤との何等かの相互作用が働き、その振動エネルギー吸収性能を高めると考えられる。

【0033】一方、本発明による振動エネルギー吸収性能の向上は樹脂の非晶領域で生ずるミクロブラウン運動に起因するガラス転移領域の損失係数を向上させることに伴う効果が主であるため、熱可塑性樹脂の中でも非晶性樹脂に属する樹脂のほうがより高い効果が得られる。ただし、本発明で使用する熱可塑性樹脂はこの記載に限定されるものではない。

【0034】また、本発明で用いる縮合多環式化合物とは3個以上の環から構成された縮合多環式炭化水素、縮合複素環式化合物である。3個以上の環であれば、どのような構成であっても問題はないが、特に環数が多いほうが好ましい。

【0035】一方、本発明で用いる環集合とは、3個以上の環系(単環または縮合環)が単結合または二重結合で直接結合し、このような直接環結合の数が含まれている環系の数より1だけ少ないものをいう。環系は環式炭化水素系であってもよいし、複素環系であってもよい。また、3個以上の環系であればどのような構成であっても問題はないが、特に環系が多いほうが好ましい。

【0036】これら縮合多環式化合物及び環集合(以後、まとめて環状物という)はアルキル基のうち炭素数が1~4のもの、水酸基、オキソ基、カルボキシル基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン基等の官能基

10

20

30

40

50

が環と結合していてもよい。

【0037】また、環状物は熱可塑性樹脂と複合化させることから、十分な分散状態に至らしめる必要がある。それ故、環状物の融点は熱可塑性樹脂の加工温度よりも低いほうが望ましい。例えば縮合多環式化合物としてはアセナフチレン、アセナフテン、フェナントレン、9-フェナントロール、フルオレン、アントロン、9-フルオレン、パーヒドロフルオレン、ベンゾフェナントレン、9-アントラセンメタノール、9,10-ジヒドロアントラセン、ビレン、1,2-ベンゾビレン、ジベンゾフェナントレン、ジベンゾスベラン、3環以上から成るテルペン類、ステロイド、アルカロイド、ジベンゾフラン、キサントレン、9-キサントロール、キサントン、アクリジン、ジベンゾチオフェン、フェナントリジン、1,4-ベンゾキノリン、7,8-ベンゾキノリン、1,10-フェナントロリン、フェナンジン、フェノキサジン、チアントレン等が挙げられる。環集合としては、1,2-ジフェニルベンゼン、1,3-ジフェニルベンゼン、1,3,5-トリフェニルベンゼン、1,2,3,4-テトラフェニル-1,3-シクロペンタジェン、2,2,':2'',2'''-テルビリジン等が挙げられる。

【0038】こういった環状物のうち1種類、もしくは2種類以上を混合したものが熱可塑性樹脂と複合化される。

【0039】環状物の添加量は総量として、加工性・経済性の点から熱可塑性樹脂100重量部に対して5重量部以上100重量部以下、さらには15重量部を超えて50重量部以下が望ましい。

【0040】本発明による熱可塑性樹脂組成物には、その性能を極端に低下させない程度に熱可塑性樹脂に通常添加されるDOP、ジオクチルセバケート(DOS)等の可塑剤、炭酸カルシウム、タルク等に代表される無機充填材、三酸化アンチモンやホウ酸亜鉛に代表される難燃剤、マイカやグラファイトに代表される振動エネルギー吸収材によく用いられるフレーク状充填材などを必要に応じて添加することができる。

【0041】さらに振動エネルギー吸収材によく使用されるクマロン樹脂、キシレン樹脂等とブレンドすることもできる。ただし、これらの添加剤の沸点は熱可塑性樹脂の加工温度よりも低くなければならない。

【0042】また本発明の熱可塑性樹脂組成物は熱可塑性樹脂と縮合多環式化合物や環集合をドライブレンドしたもの、またはロール、押し出し機、バンバリーミキサーなどで加熱熔融ブレンドしたものを従来の熱可塑性樹脂の成形加工法であるカレンダー加工、押し出し加工、射出成形、発泡成形、圧縮成形等の手法により自由に成形加工することができる。

【0043】本発明により得られた振動エネルギー吸収材は精密電子機器・精密測定機器等のように振動により

その精度に影響が生じるような機器の支持部材、パッキング・ガスケット等の固定部材、音響機器等の積層部材やシャーシなどに使用できる。さらに自動車や産業機器などの振動の激しい部位に直接貼り付けて振動を抑制したり、精密機器の脚部に用いて床からの振動の伝ばんを防止する目的で使用されるほか、ステンレス鋼板やアルミ板等の金属材料を始めとする木材、無機材料等の他材料と複合して用いることもできる。

【0044】

10 【実施例】以下に本発明を実施例を用いて説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0045】実施例1

スチロール樹脂としてポリスチレン(GP-1、電気化学工業(株)製)100重量部、酸化防止剤としてイルガノックス1010(日本チバガイギー(株)製)1重量部をラボブラストミル(東洋精機(株)製)にて170℃で熔融混練し、さらに縮合多環式化合物としてビレン20重量部を添加し5分間混練し目的の組成物を得た。

20 【0046】実施例2

実施例1においてビレンのかわりにジベンゾフラン20重量部を用いる以外は全く同一の操作により目的の組成物を得た。

【0047】実施例3

実施例1においてビレンのかわりにアントロン20重量部を用いる以外は全く同一の操作により目的の組成物を得た。

【0048】実施例4

30 実施例1においてビレンを60重量部にした以外は全く同一の操作により目的の組成物を得た。

【0049】実施例5

実施例1においてポリスチレンのかわりにスチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(Europur ene SOL T162, ANIC製)100重量部を用いる以外は全く同一の操作により目的の組成物を得た。

【0050】実施例6

40 実施例1においてポリスチレンのかわりにアクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体(ダイヤベットABS1001、三菱レイヨン(株)製)100重量部を用いる以外は全く同一の系を混合し、200℃で混練し、目的の組成物を得た。

【0051】実施例7

実施例5においてビレンのかわりにジベンゾフラン20重量部を用いる以外は全く同一の操作により目的の組成物を得た。

【0052】実施例8

50 実施例6においてビレンのかわりにジベンゾフラン20重量部を用いる以外は全く同一の操作により目的の組成物を得た。

【0053】比較例1

実施例1においてビレンのかわりに2-メチルナフタリン20重量部を用いる以外は全く同一の操作により目的の組成物を得た。

【0054】比較例2

実施例5においてビレンのかわりに2-メチルナフタリン20重量部を用いる以外は全く同一の操作により目的の組成物を得た。

【0055】実施例9

実施例1においてビレンのかわりに環集合として1, 3-ジフェニルベンゼン20重量部を用いる以外は全く同一の操作により目的の組成物を得た。

【0056】実施例10

実施例1においてビレンのかわりに1, 3, 5-トリフェニルベンゼン20重量部を用いる以外は全く同一の操作により目的の組成物を得た。

【0057】実施例11

実施例6においてビレンのかわりに1, 3-ジフェニルベンゼン20重量部を用いる以外は全く同一の操作により目的の組成物を得た。

【0058】比較例3

実施例1においてビレンのかわりに2つの環から成るビフェニル20重量部を用いる以外は全く同一の操作により目的の組成物を得た。

【0059】比較例4

実施例1においてビレンのかわりにp-ヒドロキシビフェニル20重量部を用いる以外は全く同一の操作により目的の組成物を得た。

【0060】比較例5

実施例5においてビレンのかわりにp-ヒドロキシビフェニル20重量部を用いる以外は全く同一の操作により目的の組成物を得た。

【0061】実施例12

ポリフェニレンサルファイド樹脂(ライトンP-4、フィリップス・ベトロリウム社製)100重量部、縮合多環式化合物としてフェナントレン20重量部をラボプラストミル(東洋精機(株)製)にて300℃で5分間熔融混練し目的の組成物を得た。

【0062】実施例13

ポリフェニレンサルファイド樹脂(サスティールGS-40、東ソーサスティール(株)製)100重量部、環集合として1, 4-ジフェニルベンゼン5重量部を実施例12と同様の操作により熔融混練し目的の組成物を得た。

【0063】実施例14

実施例13において1, 4-ジフェニルベンゼンのかわりにアントラキノン25重量部を用いる以外はまったく同一の操作により目的の組成物を得た。

【0064】比較例6

実施例12で用いたポリフェニレンサルファイド樹脂だ

けを実施例12と同様の操作により熔融混練し目的の組成物を得た。

【0065】比較例7

実施例13で用いたポリフェニレンサルファイド樹脂だけを実施例13と同様の操作により熔融混練し目的の組成物を得た。

【0066】実施例15

アクリル樹脂としてポリメチルメタクリレート(VS-100、Rohm&Haas Co.)100重量部、縮合多環式化合物としてビレン20重量部をラボプラストミル(東洋精機(株)製)にて180℃で5分間熔融混練し目的の組成物を得た。

【0067】実施例16

実施例15においてビレンの代わりに環集合として1, 2-ジフェニルベンゼン20重量部を用いる以外は全く同一の操作により目的の組成物を得た。

【0068】実施例17

実施例16において1, 2-ジフェニルベンゼンの代わりに1, 3-ジフェニルベンゼン20重量部を用いる以外は全く同一の操作により目的の組成物を得た。

【0069】比較例8

実施例15で用いたポリメチルメタクリレートだけを実施例15と同様の操作により熔融混練し目的の組成物を得た。

【0070】比較例9

実施例15においてビレンの代わりに2-メチルナフタレン20重量部を用いる以外は全く同一の操作により目的の組成物を得た。

【0071】実施例18

高密度ポリエチレン(ニボロンハード7300A、東ソー(株)製)100重量部、縮合多環式化合物としてフェナントレン20重量部をラボプラストミル(東洋精機(株)製)にて180℃で5分間熔融混練し、目的の組成物を得た。

【0072】実施例19

実施例18においてフェナントレンの代わりに環集合として1, 3-ジフェニルベンゼン20重量部を用いる以外は全く同一の操作により目的の組成物を得た。

【0073】比較例10

実施例18においてフェナントレンのかわりに2-メチルナフタレン20重量部を用いる以外は全く同一の操作により目的の組成物を得た。

【0074】比較例11

実施例19において1, 3-ジフェニルベンゼンのかわりにビフェニル20重量部を用いる以外は全く同一の操作により目的の組成物を得た。

【0075】実施例20

ポリプロピレン(J-7030B、チッソ(株)製)100重量部、縮合多環式化合物としてビレン20重量部をラボプラストミル(東洋精機(株)製)にて180℃

で5分間熔融混練し、目的の組成物を得た。

【0076】実施例21

実施例20においてビレンのかわりに1, 3-ジフェニルベンゼン20重量部を用いる以外は全く同一の操作により目的の組成物を得た。

【0077】比較例12

実施例20においてビレンのかわりに2-メチルナフタレン20重量部を用いる以外は全く同一の操作により目的の組成物を得た。

【0078】比較例13

実施例21において1, 3-ジフェニルベンゼンのかわりにビフェニル20重量部を用いる以外は全く同一の操作により目的の組成物を得た。

【0079】実施例22

エチレン-酢酸ビニル共重合体(ウルトラセン634、東ソー(株)製)100重量部、縮合多環式化合物としてフェナントレン20重量部をラボブラストミル(東洋精機(株)製)にて100℃で5分間熔融混練し、目的の組成物を得た。

【0080】実施例23

実施例22においてフェナントレンのかわりに環集合として1, 3-ジフェニルベンゼン20重量部を用いる以外は全く同一の操作により目的の組成物を得た。

【0081】比較例14

実施例22においてフェナントレンのかわりに2-メチルナフタレン20重量部を用いる以外は全く同一の操作により目的の組成物を得た。

【0082】比較例15

実施例23において1, 3-ジフェニルベンゼンのかわりにビフェニル20重量部を用いる以外は全く同一の操作により目的の組成物を得た。

【0083】実施例24

ポリカーボネート(バンライトK-1300、帝人(株)製)100重量部、縮合多環式化合物としてビレン20重量部をラボブラストミル(東洋精機(株)製)にて280℃で5分間熔融混練し目的の組成物を得た。

【0084】比較例16

実施例24においてビレンのかわりに2-メチルナフタレン20重量部を用いる以外は全く同一の操作により目的の組成物を得た。

【0085】実施例25

ポリアセタール(ジュラコンGC-25、ポリプラスチックス製)100重量部をラボブラストミル(東洋精機(株)製)にて200℃で熔融混練し、さらに縮合多環式化合物としてビレン20重量部を添加し5分間混練し目的の組成物を得た。

【0086】実施例26

実施例25においてビレンを40重量部にした以外は全く同一の操作により目的の組成物を得た。

【0087】実施例27

実施例25においてビレンのかわりに1, 3-ジフェニルベンゼン20重量部を用いた以外は全く同一の操作により目的の組成物を得た。

【0088】比較例17

実施例25で用いたポリアセタールだけを実施例25と同様の操作により熔融混練した。

【0089】比較例18

実施例25においてビレンのかわりにビフェニル20重量部を用いた以外は全く同一の操作により目的の組成物を得た。

【0090】実施例28

ポリアリレート(U-100、ユニチカ(株)製)100重量部、縮合多環式化合物としてデカシクレン20重量部をラボブラストミル(東洋精機(株)製)にて300℃で5分間熔融混練し目的の組成物を得た。

【0091】比較例19

実施例28で用いたポリアリレートだけを同様の操作により熔融混練した。

【0092】実施例29

20 熱可塑性ポリウレタン(9X05、日本エラストラン製)100重量部、縮合多環式化合物としてビレン10重量部を温度185℃にて5分間ロール混練し、目的の組成物を得た。

【0093】実施例30

実施例29においてビレンのかわりに1, 3-ジフェニルベンゼン10重量部を用いた以外は全く同一の系を混合し、温度185℃にて5分間ロール混練し、目的の組成物を得た。

【0094】実施例31

30 実施例29においてビレンを25重量部にした以外は全く同一の操作により目的の組成物を得た。

【0095】比較例20

実施例29において用いた熱可塑性ポリウレタンだけを温度185℃にて5分間ロール混練し、目的の組成物を得た。

【0096】比較例21

実施例29においてビレンのかわりに2-メチルナフタレン10重量部を用いた以外は全く同一の操作により目的の組成物を得た。

40 【0097】比較例22

実施例29においてビレンのかわりに2つの環から成る環集合であるビフェニル10重量部を用いた以外は全く同一の操作により目的の組成物を得た。

【0098】実施例32

変性ポリフェニレンオキサイド(ノリルSE1-GFN3、ゼネラルエレクトリック(株)製)100重量部、縮合多環式化合物としてビレン20重量部をラボブラストミル(東洋精機(株)製)にて300℃で5分間熔融混練し、目的の組成物を得た。

50 【0099】実施例33

実施例32においてビレンのかわりに環集合として1,4-ジフェニルベンゼン20重量部を用いる以外は全く同一の操作により目的の組成物を得た。

【0100】比較例23

実施例32で用いた変性ポリフェニレンオキサイドだけを同様の操作により熔融混練した。

【0101】比較例24

実施例32においてビレンのかわりにp-ヒドロキシビフェニル20重量部を用いた以外は全く同一の操作により目的の組成物を得た。

【0102】実施例34

熱可塑性ポリエステルとしてポリエチレンテレフタレート(ESMO#5000、クラレ(株)製)100重量部、縮合多環式化合物としてビレン20重量部をラボプラストミル(東洋精機(株)製)にて240℃で10分間熔融混練し、目的の組成物を得た。

【0103】実施例35

実施例34においてポリエチレンテレフタレートのかわりにポリブチレンテレフタレート(タフベットN1000、帝人(株)製)100重量部を用いた以外は全く同一の操作により目的の組成物を得た。

【0104】比較例25

実施例34で用いたポリエチレンテレフタレートだけを同様の操作により熔融混練した。

【0105】比較例26

実施例35で用いたポリブチレンテレフタレートだけを同様の操作により熔融混練した。

【0106】比較例27

実施例34においてビレンのかわりにp-ヒドロキシビフェニル20重量部を用いた以外は全く同一の操作により目的の組成物を得た。

【0107】比較例28

実施例35においてビレンのかわりにp-ヒドロキシビフェニル20重量部を用いた以外は全く同一の操作により目的の組成物を得た。

【0108】実施例36

ナイロン12(リルサンAMNO、ATO CHEM社製)100重量部、縮合多環式化合物としてビレン20重量部をラボプラストミル(東洋精機(株)製)にて200℃で10分間熔融混練し、目的の組成物を得た。

【0109】実施例37

実施例36においてビレンのかわりに環集合として1,3-ジフェニルベンゼン20重量部を用いた以外は全く同一の操作により目的の組成物を得た。

【0110】比較例29

実施例36で用いたナイロン12だけを実施例36と同様の操作により熔融混練した。

【0111】比較例30

実施例36においてビレンのかわりに2-メチルナフタレン20重量部を用い、温度180℃に変更した以外は

全く同一の操作により目的の組成物を得た。

【0112】～損失係数(tanδ)の評価～

実施例1～37、比較例1～30で得られた熱可塑性樹脂組成物をそれぞれ熔融混練した温度に設定したプレス機により10分間、100kgf/cm²の条件で加熱加圧し、1mm厚みのシートを作製した。なお、比較例27、28の組成物は非常に厚く、シート化することは不可能であった。このシートを用いて非共振型強制振動法に基づく測定装置である粘弾性アナライザーRSA11(レオメトリックス・ファーマイスト(株)製)により昇温速度2℃/min、測定周波数10Hzにより損失係数の測定を行った。この時の損失係数及び温度を表1～13に示す。

【0113】なお、表1には参考例として実施例で用いたポリスチレン(参考例1)、スチレン-ブタジエンスチレンブロック共重合体(参考例2)、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体(参考例3)単体の測定値を併記した。

【0114】

【表1】

	損失係数のピーク値	ピーク温度
実施例1	2.36	86(℃)
2	2.1	85
3	2.05	85
4	2.6	53
5	1.2	64
6	1.3	114
7	1.05	65
8	1.25	112
9	1.9	75
10	2.0	73
11	1.2	85
比較例1	1.5	102
2	0.65	90
3	1.5	105
4	1.4	95
5	0.6	91
参考例1	1.65	110
2	0.76	95
3	1.1	120

【0115】

【表2】

	$\tan \delta \geq 0.01$ の温度範囲 (150℃まで)
実施例 12	-35~150℃以上
13	15~150℃以上
14	5~150℃以上
比較例 6	87~150℃以上
7	76~150℃以上

*【0116】

【表3】

10

*

	損失係数のピーク値	ピーク温度
実施例 15	1.2	86 (℃)
16	1.3	88
17	1.15	84
比較例 8	0.9	111
9	0.65	102

【0117】

【表4】

	$\tan \delta \geq 0.02$ の温度範囲 (100℃まで)
実施例 18	-73℃以上
19	-65℃以上
比較例 10	-47℃以上
11	-40℃以上

30

	$\tan \delta \geq 0.04$ の温度範囲 (100℃まで)
実施例 20	-25℃以上
21	-35℃以上
比較例 12	-20℃~25℃, 40℃以上
13	-18℃以上

40 【0119】

【表6】

【0118】

【表5】

	$\tan \delta \geq 0.1$ の温度範囲 (80℃まで)
実施例 22 23	-40℃以上 -40℃以上
比較例 14 15	-34~26℃, 62℃以上 -32~28℃, 60℃以上

*【0120】
【表7】

*

	損失係数のピーク値	ピーク温度 (℃)
実施例 24	1.0	102
比較例 16	0.4	95

【0121】

※20※【表8】

	損失係数値		
	25℃	50℃	100℃
実施例 1	0.03	0.04	0.07
2	0.05	0.07	0.09
3	0.04	0.05	0.08
比較例 1	0.02	0.03	0.04
2	0.02	0.03	0.05

【0122】

★★【表9】

	損失係数のピーク値	ピーク温度 (℃)
実施例 28	1.35	189
比較例 19	0.46	220

【0123】

【表10】

	損失係数のピーク値	ピーク温度(℃)
実施例29	0.67	-4
30	0.67	-10
31	0.78	-6
比較例20	0.53	-2
21	0.53	-4
22	0.54	-4

【0124】

* * 【表11】

	損失係数のピーク値	ピーク温度(℃)
実施例32	1.22	119
33	1.18	142
比較例23	1.05	168
24	0.98	120

【0125】

【0126】

【表12】

【表13】

	$\tan \delta \geq 0.05$ の温度範囲 (150℃まで)
実施例34	2~100℃
35	10~75℃
比較例25	35~110℃
26	38~72℃
27	測定不可
28	測定不可

	損失係数のピーク値 (温度)	$\tan \delta \geq 0.01$ の温度範囲
実施例 36	0.17 (5℃)	- 5 ~ 25℃
37	0.2 (0℃)	- 20 ~ 25℃
比較例 29	0.12 (10℃)	0 ~ 30℃
30	0.07 (2℃)	無

【0127】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明によれば、特定の熱可塑性樹脂と3個以上の環からなる*

*縮合多環式化合物、及び／または3個以上の環系からなる環集合を特定の割合で複合化することによって高い損失係数を有した振動エネルギー吸収材が得られる。

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 特願平3-223555
 (32)優先日 平成3年8月9日(1991. 8. 9)
 (33)優先権主張国 日本(JP)

(31)優先権主張番号 特願平3-235639
 (32)優先日 平成3年8月23日(1991. 8. 23)
 (33)優先権主張国 日本(JP)